マニュアル SPME と Agilent 5975T LTM GC/MSD による 土壌中揮発性芳香族有機化合物の分析

アプリケーションノート

環境

著者

Suli Zhao、Andy Zhai
Agilent Technologies Co., Ltd.
412 Yinglun Road
Shanghai 200131
China

概要

このアプリケーションノートでは、可搬型 Agilent 5975T LTM GC/MSD を用いて、土壌に含まれる 13 種類の揮発性芳香族化合物を検出するためのソリューションを紹介します。このソリューションでは、サンプル前処理にマニュアル使用での SPME メソッドを用いています。可搬型の Agilent 5975T LTM GC/MSD なら、現地で分析することにより、土壌のサンプリングや保管のための時間を短縮することが可能です。ここで示す分析結果は、土壌中揮発性有機化合物の現地において検出することで、このソリューションが実用的かつ効果的であることを証明しています。このメソッドの検出下限は、土壌中濃度で 1.0 µg/kg です。

Agilent Technologies

はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) による土壌汚染は、深刻な問題です。揮発性芳香族化合物は、重要な VOC 類です。毒性が高いため、環境研究においては、揮発性芳香族化合物の存在を確認することが重要となります。現在、土壌分析の一般的なプロセスは、現地でのサンプリング、ラボへのサンプル送付、一定の条件下での土壌の保管、土壌からのターゲット化合物の抽出、その後に続く GC または GC/MS によるサンプル分析で構成されています。ラボでの土壌サンプルの分析には、比較的長い時間がかかりますし、緊急の場合には、サンプル採取地が遠いにもかかわらず、継続的なデータのモニタリングが必要とされたりすることがあります。可搬型の Agilent 5975T LTM GC/MSD を使えば、現地での分析が可能なので、こうした問題を解消できます。

土壌マトリックスは複雑で、難しい前処理が求められます。ラボでの VOC 分析には、ヘッドスペース、パージ&トラップ (P&T)、溶媒抽出など、いくつかの手法があります。EPA は、土壌 VOC のサンプリングおよび分析のためのメソッド [SW 846 メソッド 5035] を公開しています。ASTM も、VOC のロスを抑えたサンプリングのための方法を導入しています [ASTM 基準 D4547-98]。ヘッドスペースおよび P&T システムには、多くのスペースと電力が必要で、移動式のラボでは対応できません。従来の抽出手法は、多くの労力が求められ、溶媒コストも高くなります。そのため、こうした手法は、フィールド検出に適しているとはいえません。最先端の抽出および濃縮テクニックである固相マイクロ抽出 (SPME) なら、マトリックス干渉の影響を受けずに、土壌から揮発性芳香族化合物を抽出することができます [1]。SPME は溶媒を必要とせず、他の抽出テクニックに比べて簡単です。また、消費電力も少なくてすみます。そのため、可搬型アプリケーションに適しています。

ポイント

- 高速、効果的、堅牢な SPME サンプル前処理
- 土壌中揮発性芳香族化合物
- 化合物の高速および良好な分離
- 可搬型 Agilent 5975T LTM GC/MSD

実験手法

試薬と化学物質

試薬 : 水 (MilliQ システム (米国マサチューセッツ州ミルフォード) により入手、揮発性有機化合物は含まれない、メタノール (HPLC グレード、NaCl (中国、SCRC)、リン酸 (H3PO4、Ashland) VOC 標準物質は、Supelco から購入しました。

表 1. 13 種類の芳香族化合物と 2 種類の内部標準

化合物名	化合物名
フルオロベンゼン (ISTD)	1,2-ジクロロベンゼン-D4 (ISTD)
ベンゼン	1,3,5-トリメチルベンゼン
トルエン	1,2,4-トリメチルベンゼン
エチルベンゼン	pp-イソプロピルトルエン
m-ベンゼン	n-ブチルベンゼン
スチレン	1,2,4-トリクロロベンゼン
ブロモベンゼン	ナフタレン
	1,2,3-トリクロロベンゼン

機器と材料

Agilent 5975T LTM GC/MSD をマニュアル注入モードで使用し、分析をおこないました。化合物の分離には、Agilent HP-5ms UI LTM (20 m x 0.18 mm、0.18 µm) を使用しました。サンプル前処理用の SPME キットは、Supelco から購入しました (57342-u : SPME ファイバー、PDMS、100 µm、23 ga、57330-u マニュアルファイバーホルダー、2637505 : SPME 注入口ライナ、SPME ヒートスタンド [57357-u を推奨])。

機器条件

表 2. 分析に使用した機器と条件

機器	
GCMS システム	5975T LTM GC/MSD
注入口	スプリット/スプリットレス
注入モード	マニュアル、SPME ファイバー
カラム	HP-5ms UI LTM 20 m x 0.18 mm、0.18 µm
ガードカラム	1m 不活性化ガードカラム
実験条件	
注入口温度	220 °C
注入モード	スプリットレス、3 分、 3 分後に 50 mL/min パージ
キャリアガス	ヘリウム
コンスタントフロー	1.5 ml/min
LTM オーブン温度	45 °C (2 分)、8 °C/min、 120 °C (0 分)、20 °C/min、 150 °C (0.125 分)
トランスファーライン温度	220 °C
MSD インターフェース	250 °C
イオン源	230 °C
四重極温度	150 °C
イオン化モード	EI
スキャンモード	スキャン、45～250 u
EMV モード	ゲインファクター
ゲインファクター	5.00
EM 電圧	1134 V
溶媒ディレイ	0

サンプル前処理

サンプルの採取

2 箇所の庭から土壌サンプルを採取しました。

ブランク土壌サンプルの前処理

土壌サンプル 20 g を計量し、水 20 mL を添加して、葉やその他の浮遊物を除去しました。サンプルを 5 分間遠心分離し、水分の除去を行いました。ACN 20 mL を添加し、有機不純物を除去しました。その後、サンプルを 5 分間遠心分離し、ACN 層を除去しました。土壌を 1 時間、200 °C まで加熱し、土壌ブランクを採取しました。

土壌ブランクはラボで前処理し、回収率の評価に使用しました。

マトリックス調整溶液

土壌に含まれる油分や有機汚泥は、揮発性のターゲット化合物をヘッドスペースに分画する際の妨げになり、回収率を低下させます。これは、マトリックス効果と呼ばれます。溶液を調整すれば、マトリックス効果を軽減し、ターゲット化合物の回収率を向上させることが可能です。

pH 計を用いて、pH が 2.0 になるまで、純水 100 mL に濃リン酸を 1 滴ずつ加え、さらに NaCl 36-g を添加しました。すべての成分をよく混ぜ、溶解させました。各画分 3.0-mL を分析し、溶液に汚染がないことを確認しました [2]。

較正用標準

内部標準 (ISTD) 溶液をメタノール溶液として 1.0 µg/mL の濃度で作成しました。土壌中の最終濃度は 20 µg/kg です。メタノール溶液として 1.0 µg/mL、2.0 µg/mL、4.0 µg/mL、8.0 µg/mL、10.0 µg/mL の濃度の較正用 VOC 標準を作成しました。検量線および回収率を評価するために、20-mL ヘッドスペースバイアルを用意しました。回収率の評価にあたっては、土壌ブランク 2.0 g を計量し、各 20-mL ヘッドスペースバイアルに入れました。マトリックス調整溶液 3 mL を各土壌バイアルに添加しました。検量線の評価にあたっては、マトリックス調整溶液 3 mL を各ブランクバイアルに添加しました。ISTD 40 mL と各較正用標準 10 µL を添加し、土壌および較正用バイアル中で 0.0µg/kg、5 µg/kg、10 µg/kg、20 µg/kg、40 µg/kg、50 µg/kg の濃度の溶液を作成しました。0.0 µg/kg の土壌を土壌ブランクとして使用しました。

サンプル処理

各採取場所で土壌上層を採取し、2.0 g を計量し、20 mL ヘッドスペースバイアルに入れました。マトリックス調整溶液 3.0-mL を各バイアルに添加しました。

SPME 条件

攪拌および加熱装置として SPME ホルダースタンドを使用しました。加熱温度は 60 ºC に設定しました。バイアルを 5 分間平衡させたのち、バイアルの空気部分に SPME ファイバーを挿入しました。較正用標準およびサンプルの吸着時間を 10 分に設定しました。インジェクタでの脱着時間は 1 分です。

結果と考察

吸着時間とヘッドスペース温度の選択

土壌中揮発性芳香族化合物に関する論文 [1] では、SPME テクニックの最適な条件が記載されています。ターゲット化合物の特性に関するこの情報を考慮して、このアプリケーションでは 60 ºC を選択しました。吸着時間を 10 分とする場合、移動式ラボでのフィールド検出という観点から、分析の効率と最大の吸着効率のいずれかを犠牲にする必要があります。実験では、10 分の吸着時間でも、検出下限の要件が満たせることが明らかになりました。図 1 に、SPME 抽出により得られた 13 種類の揮発性芳香族のクロマトグラムを示しています。

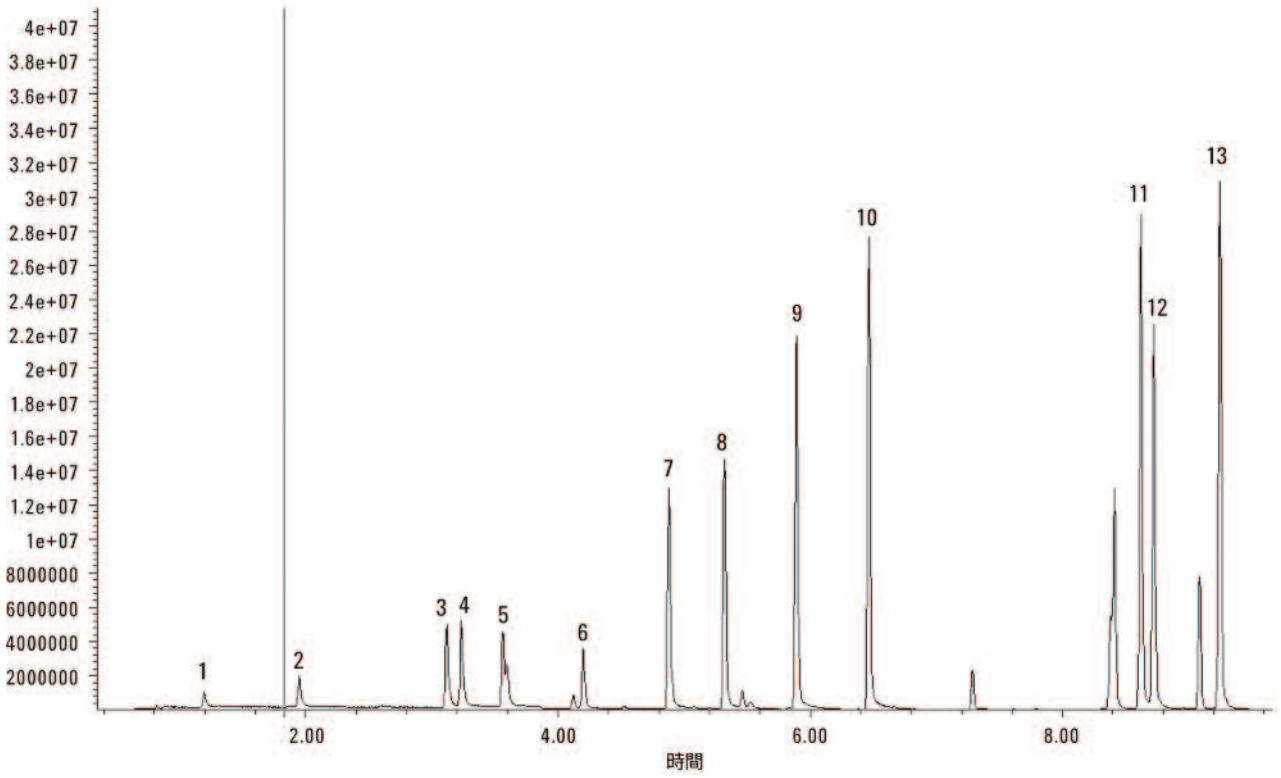

図 1. 13 種類の揮発性芳香族化合物の TIC、土壌中 20 µg/kg、ピーク番号は表 1 を参照

土壌中ターゲット化合物の直線性および回収率の評価

5 種類の濃度で添加したサンプルについて、回収率を評価しました。各濃度 2 回ずつ分析を繰り返し、サンプル前処理の再現性を評価しました。2 回の分析の RSD% は、5.0 % 未満でした。5.0～50.0 µg/kg のすべての濃度で、回収率は 65.0～109 % でした。

5.0～50 µg/kg の濃度の較正用標準により、検量線を作成しました。すべてのターゲット化合物の直線係数は、0.990 を上回りました。図 2 および 3 に、トルエンおよびトリクロロベンゼンの検量線を示しています。いずれも 0.997 および 0.998 という良好な直線係数が得られています。

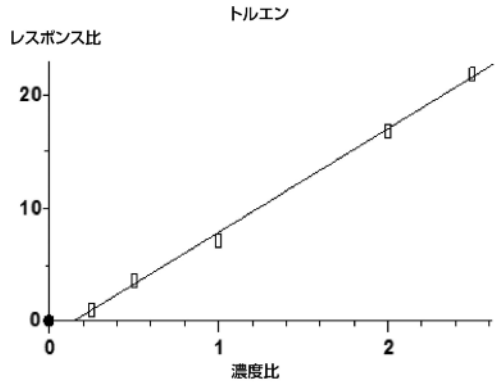

図 2. トルエンの検量線

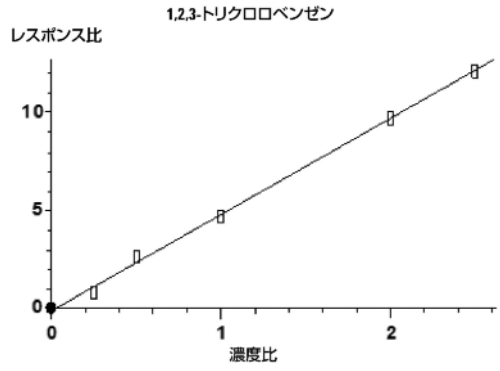

図 3. 1,2,3-トリクロロベンゼンの検量線

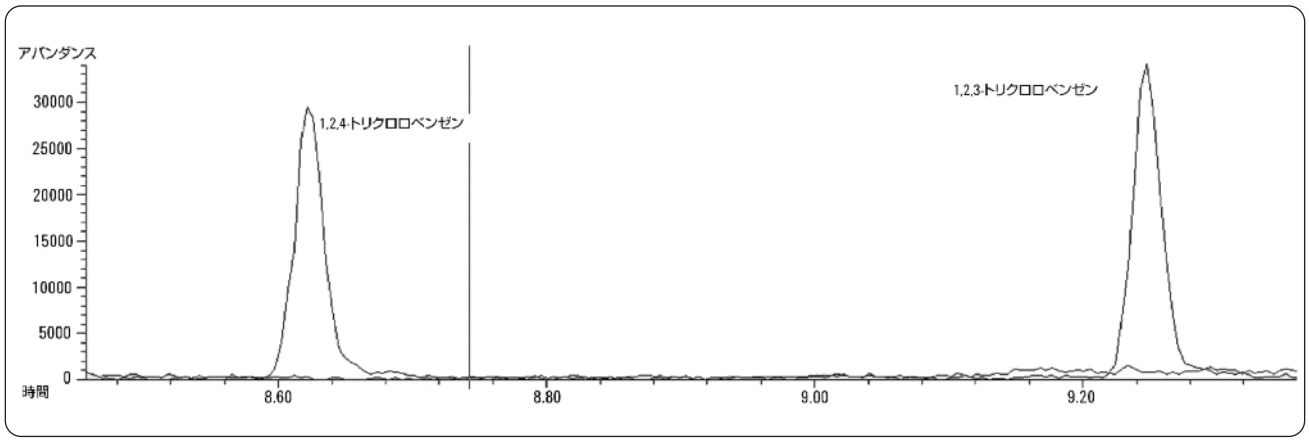

図 4. サンプル土壌および土壌ブランクに添加した 1.0 µg/kg の 1,2,4- および 1,2,3-トリクロロベンゼンの比較

実際の土壌の分析

2 箇所の庭園から新鮮な土壌サンプルを採取し、ターゲット化合物 1.0 µg/kg を添加しました。マトリックス調整溶液 3 mL を各サンプルに添加しました。図 4 では、新鮮な土壌標準溶液と土壌ブランクを比較しています。この結果から、実際のサンプルで良好なメソッド検出下限が得られることと、SPME サンプル前処理ではマトリックス干渉が生じていないことがわかります。Agilent 5975T LTM GC/MSD とマニュアル SPME ファイバーを用いたこのメソッドでは、さまざまな場所で採取した土壌サンプルについても、同様の結果が得られました。

DRS メソッドアプリケーションのカスタマイズ

Agilent DRS ソフトウェアを使えば、迅速なスクリーニングが可能になり、土壌中ターゲット化合物の高速同定が実現します。DRS メソッドは、必要に応じてカスタマイズできます。表 2 に、サンプルに添加したターゲット化合物の同定に関する DRS レポートを示しています。

結論

このアプリケーションノートでは、マニュアル SPME テクニックと Agilent 5975T LTM GC/MS を用いたメソッドが、土壌に含まれる揮発性芳香族化合物を検出するための実用的なメソッドであることを示しています。特に、フィールドでのモニタリングで有効です。このソリューションは簡便で、溶媒が不要で、コストがかかりません。そのため、現地分析に適しています。Agilent 5975T LTM GC/MSD は、可搬型アプリケーションにおける優れた性能を備えています。この 2 つのテクニックを組み合わせれば、土壌中 VOC 分析のための優れたソリューションが実現します。

表 2. 土壌中ターゲット化合物 10 µg/kg の DRS レポート

R.T.	Cas #	化合物名	存在量 (ng) Chem Station	存在量 (ng) AMDIS	AMDIS マッチ	AMDIS R.T. 差 (秒)	NIST リバースマッチ	ヒット数
1.227	71432	ベンゼン	9.42		84	0.9	88	1
1.293	462066	フルオロベンゼン	10		83	0.5	82	1
1.9768	108883	トルエン	10.48		85	0.7	87	2
3.1401	100414	エチルベンゼン	6.5		90	1.2	92	1
3.2564	108383	M-キシレン	6.76		92	1.2	94	1
3.5814	100425	スチレン	6.51		89	0.6	95	1
4.213	108861	ブロモベンゼン	6.84		97	1.9	95	1
4.8898	108678	1,3,5-トリメチルベンゼン	6.83		96	1.0	94	2
5.329	95636	1,2,4-トリメチルベンゼン	6.96		96	1.5	94	2
5.8991	99876	P-イソプロピルトルエン	7.48		96	1.0	91	3
6.0173	2199691	1,2-ジクロロベンゼン-d4	10		92	1.0	91	2
6.4722	104518	N-ブチルベンゼン	6.96		94	1.7	94	1
8.6161	120821	1,2,4-トリクロロベンゼン	7.29		99	0.2	95	1
8.7183	91203	ナフタレン	7.86		89	0.4	92	1
9.248	87616	1,2,3-トリクロロベンゼン	7.03		99	0.3	95	1

参考文献

1. Ingrida Seduikiene, Vida V ichackaite etc. “Solid phase microextraction of volatile aromatic hydrocarbons from soil,” ISSN 0235-7216. Chemija(Vilnius). 2001.T,12, Nr.2
2. EPA5021 Volatile organic compounds in soils and other solid matrices using equilibrium headspace analysis.

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2010

Printed in Japan
October 4, 2010
5990-6398JAJP

Agilent Technologies